

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2654918号

(45)発行日 平成9年(1997)9月17日

(24)登録日 平成9年(1997)5月30日

(51)Int.Cl.⁶
C01B 31/02

識別記号
101

序内整理番号
9155-4H

F I
C01B 31/02

技術表示箇所
101Z

// C07C 39/15

C07C 39/15

請求項の数14(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平6-115954

(22)出願日

平成6年(1994)5月2日

(65)公開番号

特開平7-237911

(43)公開日

平成7年(1995)9月12日

(31)優先権主張番号

特願平6-12208

(32)優先日

平6(1994)1月9日

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(73)特許権者 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(73)特許権者 591065549

福岡県

福岡県福岡市博多区東公園7番7号

(73)特許権者 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 鈴木 剛

福岡県久留米市東柳原町617番地1 橋村
ビル305号

(74)代理人 弁理士 筒井 知

審査官 後谷 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フラーレンの精製方法

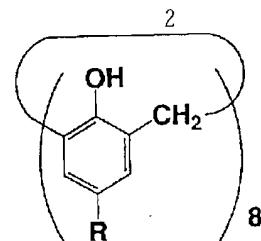
1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレン混合物の溶液中にカリックスアレンを加えてフラーレンとカリックスアレンとのコンプレックスを形成させた後、このコンプレックスを分解させて特定のフラーレンを回収することを特徴とするフラーレンの精製方法。

【請求項2】 C_{60} を含有するフラーレン混合物をベンゼン系溶媒に溶解させて得た溶液に次式【化1】で表されるカリックス [8] アレン (式中、Rは、炭素数1~5のアルキル基である) を添加して、 C_{60} を該カリックス [8] アレンとのコンプレックスとして沈殿させる第一の工程と、この第一の工程により沈殿生成したコンプレックスを分解させて C_{60} を回収する第二の工程を含むことを特徴とするフラーレンの精製方法。

【化1】



【請求項3】 第一の工程において、生成した沈殿をベンゼン系溶媒から分離した後、再びベンゼン系溶媒中で50~100℃に加温して該沈殿を再溶解させ、その後室温に戻して沈殿させることを繰り返した後、得られた沈殿を第二の工程に供することを特徴とする請求項2のフラーレンの精製方法。

【請求項4】 第二の工程が、沈殿生成したコンプレックスを分離した後、該コンプレックスに塩素系溶媒を添

加して C_{60} を沈澱させて回収することから成ることを特徴とする請求項2または請求項3のフラーレンの精製方法。

【請求項5】 ベンゼン系溶媒が、トルエンまたはベンゼンであることを特徴とする請求項2または請求項3のフラーレンの精製方法。

【請求項6】 ベンゼン系溶媒がトルエンまたはベンゼンであり、塩素系溶媒がクロロホルムまたは塩化メチレンであることを特徴とする請求項4のフラーレンの精製方法。

【請求項7】 Rが炭素数2、3または4のアルキル基であるカリックス [8] アレーンを用いる請求項2または請求項3のフラーレンの精製方法。

【請求項8】 Rが炭素数2、3または4のアルキル基であるカリックス [8] アレーンを用い、塩素系溶媒がクロロホルムまたは塩化メチレンであることを特徴とする請求項4のフラーレンの精製方法。

【請求項9】 Rがイソプロピル基であるp-イソプロピルカリックス [8] アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がベンゼンまたはトルエンであることを特徴とする請求項2または請求項3のフラーレンの精製方法。

【請求項10】 Rがイソプロピル基であるp-イソプロピルカリックス [8] アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がベンゼンまたはトルエンであり、また、塩素系溶媒がクロロホルムであることを特徴とする請求項4のフラーレンの精製方法。

【請求項11】 Rがt-ブチル基であるp-t-ブチルカリックス [8] アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がトルエンであることを特徴とする請求項2または請求項3のフラーレンの精製方法。

【請求項12】 Rがt-ブチル基であるp-t-ブチルカリックス [8] アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がトルエンであり、また、塩素系溶媒がクロロホルムであることを特徴とする請求項4のフラーレンの精製方法。

【請求項13】 Rがエチル基であるp-エチルカリックス [8] アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がベンゼンであることを特徴とする請求項2または請求項3のフラーレンの精製方法。

【請求項14】 Rがエチル基であるp-エチルカリックス [8] アレーンを用い、ベンゼン系溶媒がベンゼンであり、また、塩素系溶媒がクロロホルムであることを特徴とする請求項4のフラーレンの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フラーレン混合物から C_{60} など特定のフラーレンを選択的に得るためのフラーレンの精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】フラーレンとは、 C_{60} をはじめとする球殻状炭素分子であり、1985年にクロト-

とスモーリーにより発見されて以来、科学界に大きなインパクトを与えたのみならず、最近は各種の産業界の注目をあびている。

【0003】特に、60個の炭素原子のみから成るサッカーボール状の球状分子である C_{60} については、1990年にクレッチャードとハフマンによりその大量合成法が発見されて以来、単一の分子としてのみならず分子集合体、さらには誘導体などさまざまな分野でその化学が発展した。また1991年にヘバートらによりカリウムをドープした C_{60} フィルムが $T_c = 18\text{ K}$ で超伝導を示すことが明かとなり注目を集めたのをはじめ、1993年に C_{60} 誘導体がエイズの活性阻害作用を示す等の報告もあり、応用への期待もますます高まっている。

【0004】現在、フラーレンの原料は、グラファイト等の炭素のレーザー気化法やアーク放電法によって得られるすすであるが、このすす中には主成分の C_{60} の他に C_{70} 等の大きなフラーレンが含まれている。そこで、高純度の目的とするフラーレンを大量に生産するためには、効率的な分離技術の開発が必要とされている。

【0005】フラーレンを分離精製するための従来の技術としては、各種固定相を用いたカラムクロマトによる方法が知られているが、必ずしも満足できるものではない。例えば、中性アルミナを用いた場合は展開溶媒として溶解性の低いヘキサンを使用するために大量の溶媒を必要とする問題点があった。また、活性炭を用いた場合には、吸着される C_{60} が回収できないなどの問題点があった。特に、カラムクロマトを用いる方法は、本質的にスケールアップできない、すなわち、工業的規模での精製に適していないという欠点がある。また、これらの方法における回収率は、せいぜい 60% ぐらいと言われている。このようにフラーレンを精製し得る簡便で効率的な方法が未だ確立されていないために、フラーレンは現在非常に高価であり、このことがフラーレンの研究や応用開発の障害の一つとなっていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述したような問題を解決するために研究を重ねた結果、カリックスアレーンを利用することにより、フラーレンを効率的に且つ大規模に精製し得る新規な方法を見出した。

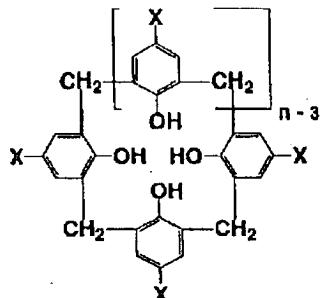
【0007】本発明において用いるカリックスアレーンとは、次式〔化2〕で示されるように、複数個のフェノール単位がメチレン基で結合された環状オリゴマーである（nは、通常3～8であり、また、Xは各種の官能基または原子団である）。このカリックスアレーンは、その環によって形成される空孔内に原子や分子を包み込む（包接する）性質を有し、この際、フェノール単位の数を変えたりする等によって空孔の大きさや形を変化させることができる。このため、カリックスアレーンは、学術的にホスト／ゲスト化学におけるホスト分子として重要な位置を占めるとともに、特に最近は、そのユニーク

5

な機能に基づく応用も検討されている。

【0008】

【化2】



【0009】本発明は、カリックスアレーンの包接機能に基づき、フラーーエンの分子サイズに適合する環サイズのカリックスアレーンを用いて、カリックスアレーンとフラーーエンとの間にコンプレックス（複合体、錯体）を形成させた後、このコンプレックスからフラーーエンを分離し、回収するものである。例えば、C₆₀に対してはフェノール単位が8個のカリックス[8]アレーンが適合する。

【0010】かくして、本発明の基本となる技術思想に従えば、C₆₀、C₇₀その他のフラーーエンを含有し得るフラーーエンの混合物を適当な溶媒に溶かした溶液中に、カリックスアレーンを添加してフラーーエンとカリックスアレーンとのコンプレックスを形成させ、その後、このコンプレックスを分解させて特定のフラーーエンを回収することから成るフラーーエンの精製方法が提供される。

【0011】このような本発明の方法を実施するには、フラーーエン混合物は一般に有機溶媒（非水溶媒）に溶解されて用いられるが、水溶液を用いることも可能である。例えば、上記【化2】に示されるようなカリックスアレーンのOH基またはRを適当な官能基で置換して得られた水溶性カリックスアレーンでフラーーエンを包接することにより、水溶液中でフラーーエンとカリックスアレーンのコンプレックスを形成させる。しかし後、コンプレックスを分解させるには、水溶液を濾過し、このコンプレックスを含有する濾液を有機溶媒相に移してフラーーエンを分離し、回収するという方法を行うことができる。

【0012】しかしながら、本発明の最も好ましい態様は、特定のカリックス[8]アレーンがベンゼン系溶媒中でC₆₀と選択的にコンプレックスを形成して沈殿を生じ、他のフラーーエン化合物とはそのような沈殿を起さないという事実の発見に基づく。すなわち、本発明は、C₆₀を含有するフラーーエン混合物をベンゼン系溶媒に溶解させて得た溶液に次式【化1】で表されるカリックス[8]アレーン（式中、Rは炭素数1～5のアルキル基である）を添加して、C₆₀を該カリックス[8]アレーンとのコンプレックスとして沈殿させる第一の工程と、この第一の工程において沈殿生成したコンプレック

6

スを分解させてC₆₀を分離し回収する第二の工程から成るフラーーエンの精製方法を提供する。

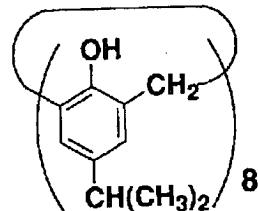
【0013】

【化1】

【0014】式【化1】におけるRとしては、炭素数1～5のアルキル基のうち炭素数2、3または4のアルキル基が好ましく、特に好ましいのは、イソプロピル基およびt-ブチル基である。すなわち、本発明において用いられるのに特に好ましいカリックスアレーンは、10下記の式【化3】ないしは【化4】で示されるp-イソプロピルカリックス[8]アレーン、および【化5】ないしは【化6】で示されるp-t-ブチルカリックスアレーンである。

【0015】

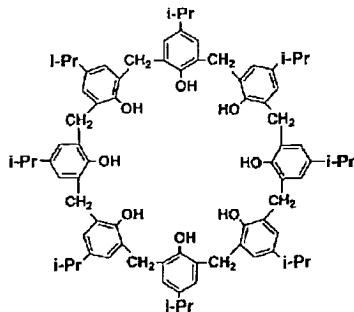
【化3】



20

【0016】

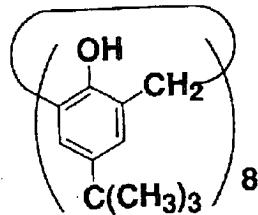
【化4】



30

【0017】

【化5】

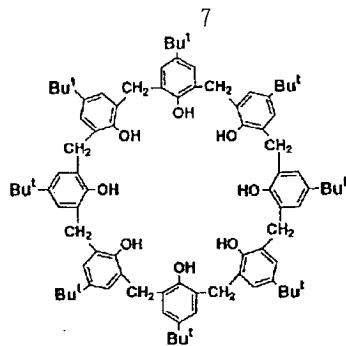


40

【0018】

【化6】

50



【0019】本発明で用いられ上式〔化1〕で示されるようなp-アルキルカリックス〔8〕アレーンは、文献記載の方法〔例えば、Gutscheら、J.Am.Chem.Soc., 103, 3782(1981)〕に従い、相当するp-アルキルフェノールとホルムアルデヒドを水酸化カリウム存在下キシレン中還流し脱水縮合することにより、40～90%の収率で合成される。例えば、p-イソプロピルカリックス〔8〕アレーンはp-イソプロピルフェノールから同方法により80～85%の収率で得られる。

【0020】本発明に従うフラーレン精製法における上述したような第一の工程で沈殿化に使用するベンゼン系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等を挙げることができ、特にベンゼンおよびトルエンが用いられる。p-t-ブチルカリックス〔8〕アレーンの場合は、トルエンを用いるのが好ましく、ベンゼンを用いるとC₆₀に加えてC₇₀も沈殿させるため、C₆₀を精製するという観点からは効率が悪くなる。

【0021】これに対して、p-イソプロピルカリックス〔8〕アレーンは、トルエンおよびベンゼンのいずれを用いてもC₆₀を選択的に沈殿させる点において有利であり、特にベンゼンを用いる場合には沈殿生成も速くなる。さらに、p-イソプロピルカリックス〔8〕アレーンを用いると、沈殿形成したコンプレックスを分解するのにクロロホルムを添加する場合、クロロホルムに対するコンプレックスとC₆₀の溶解度の差が大きいためにC₆₀が効率的に沈殿し、従って、溶媒（クロロホルム）の使用量が少なくC₆₀の回収率が高くなるという利点もある。

【0022】この第一工程におけるカリックス〔8〕アレーンの使用量は、特に制限はないが、通常、含有C₆₀に対して0.1～100倍モル量、好ましくは1～2倍モル量の範囲である。

【0023】ベンゼン系溶媒の使用量も特に制限はないが、含有C₆₀ 1gに対して2.8～28（リットル）、カリックス〔8〕アレーン1gに対して0.5～5（リットル）の範囲が好ましい。この範囲より少ないと、C₆₀またはカリックス〔8〕アレーンが析出してしまい均一な組成の沈殿物が得られない。また、この範囲を越えると、沈殿形成に時間がかかるてしまう。この第一の工程における沈殿形成反応は室温で行うことができ

る。

【0024】本発明に従えば、ベンゼン系溶媒に溶解したC₆₀とカリックス〔8〕アレーンとの間にコンプレックス（複合体または錯体とも称される）形成反応が起こり、得られるこのコンプレックス（1:1コンプレックスと考えられる）がベンゼン系溶媒中で沈殿を形成する。このメカニズムは、次のように推測される。すなわち、カリックスアレーンは、その水酸基（OH基）がリング状に分子内水素結合してベンゼン系溶媒に溶けているが、C₆₀を包接すると分子内水素結合の切断が起こって水酸基が溶媒中に露出する。この結果、C₆₀とカリックスアレーンの複合体の溶解度変化または水酸基間の相互作用が誘発されて沈殿が生成するものと解される。

【0025】本発明の好ましい態様に従えば、上述したような第一の工程（コンプレックス沈殿形成工程）において、沈殿を一旦、溶解させた後、再び沈殿を形成させるという操作を加えることにより、きわめて高純度のC₆₀を得ることができる。

【0026】すなわち、カリックス〔8〕アレーンの添加により生成した沈殿をベンゼン系溶媒から一旦、分離する。分離には、濾過、遠心分離などを用いればよい。こうして溶液から分離した沈殿を再びベンゼン系溶媒に入れ50～100℃に加温すると、沈殿（コンプレックス）はC₆₀とカリックス〔8〕アレーンに戻り再溶解する。この溶液を室温に戻すと再び沈殿物が形成される。

【0027】必要に応じて、このような沈殿分離→ベンゼン系溶媒中の加温→室温への冷却という操作を繰り返した後、得られた沈殿を第二の工程に供する。1回の操作によって得られるC₆₀の純度は原料の組成により異なるが、この操作を繰り返すことにより最終的には殆ど100%に近い高純度のC₆₀を得ることができる。

【0028】第一の工程において得られる濾液中にはC₇₀などの高級フラーレンが含まれているが、そのようなC₇₀などそのものを所望する場合には、カラムクロマト等の従来法を用いて回収すればよい。また、Rがエチル基であるp-エチルカリックス〔8〕アレーンをベンゼン中で用いる場合のように、カリックスアレーンと溶媒との組合せに応じて、C₆₀とC₇₀を同時に沈殿させることができる系もある。このような系を利用すれば、C₆₀とC₇₀を分離した後の高級フラーレンを回収することもできる。

【0029】本発明のフラーレン精製方法においては、上述のような第一の工程により沈殿生成したコンプレックスを第二の工程に供して、コンプレックスからC₆₀を分離し、回収する。

【0030】このような第二の工程として好ましい態様に従えば、第一の工程により得られた沈殿（C₆₀/カリックス〔8〕アレーンコンプレックス）を分離（例えば、濾過、遠心分離など）した後、該沈殿に塩素系溶媒を添加し該溶媒中に分散させる。かくすれば、C₆₀/カ

リックス [8] アレーンコンプレックスが分解し、該コンプレックスから C₆₀ のみが沈殿し、カリックスアレーンは塩素系溶媒に溶解する。この C₆₀ を回収することによって高純度の C₆₀ を得ることができる。

【0031】この第二の工程において用いる塩素系溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、テトラクロロエタン等を挙げることができが、C₆₀ に対する溶解度とカリックス [8] アレーンに対する溶解度が大きい、すなわち、C₆₀ を効率的に沈殿させるという理由から、クロロホルムおよび塩化メチレンが好ましい。とりわけ、クロロホルムは室温下においても分解を円滑に進行させるという点で好ましい。塩化メチレンを用いる場合は幾分加温することが必要である。

【0032】第二の工程において用いる塩素系溶媒の使用量は、特に制限はないが、クロロホルムの場合、沈殿中に含有するカリックス [8] アレーン 1 g に対して 100~300 ml の範囲が好ましい。この範囲以下では、回収 C₆₀ 中にカリックス [8] アレーンが混入する可能性があり、また、この範囲を越えると C₆₀ の回収率が低下する。

【0033】なお、この第二の工程により得られる濾液中には高純度のカリックス [8] アレーンと少量の C₆₀ が含まれるが溶媒を留去することにより再使用可能である。

【0034】第一の工程により沈殿生成したコンプレックスを分解させて C₆₀ を回収する方法としては、塩素系溶媒を添加してフーラーんを沈殿、回収する以外の方法も可能である。そのような方法として、例えば、トルエン中で加温し、C₆₀ とカリックス [8] アレーンに戻した後、沈殿が再生する前にカリックス [8] アレーンをアルカリ水溶液で抽出する方法、あるいは、固体状態で加熱し、気化分解するとともに分別昇華する方法等が考えられる。

【0035】

【実施例】以下、実施例に沿って、本発明をさらに説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。尚、この実施例では、フーラーん混合物として、C₆₀ が 7.2 重量%、C₇₀ が 1.3 重量%含まれているものを使用し、純度は 100 × C₆₀ / (C₆₀ + C₇₀) (重量%) で表し、高速液体クロマトグラフィーの分析値より求めたものである。

【0036】実施例 1

C₆₀ を 144 mg (0.2 mmol) 含むフーラーん混合物 200 mg をトルエン 60 ml に溶解させ、その溶液に p-t-ブチルカリックス [8] アレーン 389 mg (0.3 mmol) のトルエン 200 ml 溶液を加え、室温下に攪拌を続けると、約 3 時間後に沈殿が形成し始めた。15 時間に攪拌を停止して濾過したところ沈殿物が 400 mg (純度 96.0%) 得られた。この混合物にトルエン 200 ml を加え、100°C に加熱し

溶液とした後、室温に戻し 15 時間攪拌した。濾過により 99.0% 純度の沈殿物が 353 mg 得られた。さらにトルエン 200 ml を加え同様な操作を行うと純度 99.8% の沈殿物が 313 mg 得られた。元素分析値 (C: 87.96%, H: 5.79%) より C₆₀ と p-t-ブチルカリックス [8] アレーンの 1:1 錯体であることが確認された。

【0037】次に、この沈殿にクロロホルム 30 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。濾過によって、黒色固体 102 mg が得られた。¹³C-NMR より C₆₀ であることが確認された。HPLC より C₆₀ の純度は 99.8% であった。また、C₆₀ の回収率は 71% であった。

【0038】また、このような高純度の C₆₀ を得るために使用した溶媒の全量は、トルエン約 860 ml、クロロホルム約 30 ml である。これは従来の方法、例えば、中性アルミナを用いる場合よりも非常に低く、概略、5 分の 1 以下と推測される。

【0039】実施例 2

C₆₀ を 144 mg (0.2 mmol) 含むフーラーん混合物 200 mg をトルエン 60 ml に溶解させ、その溶液に p-t-ブチルカリックス [8] アレーン 389 mg (0.3 mmol) のトルエン 200 ml 溶液を加え、室温で攪拌を続けていると、約 3 時間後に沈殿が形成し始めた。15 時間に攪拌を停止して濾過したところ沈殿物が 400 mg (純度 96.0%) 得られた。

【0040】次に、この沈殿に塩化メチレン 30 ml を加え、2 時間還流下 (40°C) で攪拌した。濾過によって、黒色固体 125 mg が得られた。HPLC より C₆₀ の純度は 96.0% であった。また、C₆₀ の回収率は 83% であり、一方、溶媒の使用量は 290 ml にすぎない。

【0041】実施例 3

C₆₀ を 144 mg (0.2 mmol) 含むフーラーん混合物 200 mg をベンゼン 100 ml に溶解させ、その溶液に p-t-ブチルカリックス [8] アレーン 389 mg (0.3 mmol) のベンゼン 100 ml 溶液を加え、室温で攪拌を行っていると、約 1 時間後に沈殿が形成し始めた。5 時間に攪拌を停止して濾過したところ沈殿物が 427 mg (純度 90.0%) 得られた。

【0042】次に、この沈殿にクロロホルム 30 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。濾過によって、黒色固体 130 mg が得られた。HPLC より C₆₀ の純度は 91.0% であった。

【0043】実施例 4

C₆₀ を 144 mg (0.2 mmol) 含むフーラーん混合物 200 mg をトルエン 60 ml に溶解させ、その溶液に p-イソプロピルカリックス [8] アレーン 356 mg (0.3 mmol) のトルエン 150 ml 溶液を加え、室温で攪拌を行っていると、約 6 時間に沈殿が形成し始めた。30 時間に攪拌を停止して濾過したところ

ろ沈澱物が 380 mg (純度 96.0%) 得られた。

【0044】次に、この沈澱にクロロホルム 30 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。濾過によって、黒色固体 135 mg が得られた。HPLC より C₆₀ の純度は 96.0% であった。また、C₆₀ の回収率は 90% であった。

【0045】実施例 5

C₆₀ を 144 mg (0.2 mmol) 含むフラーレン混合物 200 mg をベンゼン 100 ml に溶解させ、その溶液に p-イソプロピルカリックス [8] アレン 356 mg (0.3 mmol) のベンゼン 100 ml 溶液を加え、室温で攪拌を続けていると、約 1 時間後に沈澱が形成し始めた。5 時間後に攪拌を停止して濾過したところ沈澱物が 380 mg (純度 96.0%) 得られた。この混合物にベンゼン 100 ml を加え、80°C に加熱し溶液とした後、室温に戻し 5 時間攪拌した。濾過により 99.0% 純度の沈澱物が 335 mg 得られた。さらにベンゼン 100 ml を加え同様な操作を行うと純度 99.8% の沈澱物が 298 mg 得られた。

【0046】次に、この沈澱にクロロホルム 10 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。濾過によって、黒色固体 109 mg が得られた。HPLC より C₆₀ の純度は 99.8% であった。また、C₆₀ の回収率は 75% であった。

* 【0047】実施例 6

C₆₀ を 144 mg (0.2 mmol) 含むフラーレン混合物 200 mg をベンゼン 60 ml に溶解させ、その溶液に p-エチルカリックス [8] アレン 322 mg (0.3 mmol) のベンゼン 200 ml 溶液を加え、室温で攪拌を続けていると、約 1 時間後に沈澱が形成し始めた。5 時間後に攪拌を停止して濾過したところ沈澱物が 414 mg (純度 92.0%) 得られた。

【0048】次に、この沈澱にクロロホルム 50 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。濾過によって、黒色固体 125 mg が得られた。HPLC より C₆₀ の純度は 92.0% であった。また、C₆₀ の回収率は 80% であった。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法は、グラファイト等の炭素のレーザー気化法またはアーク放電法によって得られた C₆₀、C₇₀、その他のフラーレンを含む混合物から C₆₀ のような特定のフラーレンを高純度、高回収率で分離精製することができる。また、精製に際して用いる溶媒も少量で済む。さらに、本発明の方法は、複雑な装置を必要とせず、そのままスケールアップすることができる点からも、工業的規模での精製を可能にしたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 中嶋 和昭

福岡県筑紫野市大字塔原81-13大坪ハイツ103号

(72)発明者 新海 征治

福岡県福岡市東区三苦2丁目13番17号

(56)参考文献 R E C U E I L D E S T R A V AUX C H I M I Q U E S D E S P A Y S - B A S 111~121 (1992) P 531~532

N A T U R E 368~6468! (1994-3-17) P 229-231

C H E M I S T R Y L E T T E R S ~4! (1994-4) P 699-702

J O U R N A L O F T H E A M E R I C A N C H E M I C A L S O C I E T Y 116~15! (1994-7-27) P 6965-6966

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

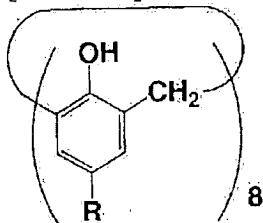
[Claim 1] A refining method of fullerene making this complex decompose and collecting specific fullerene after adding carixarene and making a complex of fullerene and carixarene form into a solution of a fullerene mixture.

[Claim 2] It is a following formula to a solution which obtained a fullerene mixture containing C₆₀ by making it dissolve in a benzenoid solvent. A refining method of fullerene characterized by comprising the following.

The first process that adds a calyx [8] arene (the inside of a formula and R are the alkyl groups of the carbon numbers 1-5) expressed with [the-izing 1], and settles C₆₀ as a complex with this calyx [8] arene.

The second process of making a complex which carried out precipitation by this first process decomposing, and collecting C₆₀.

[Formula 1]



[Claim 3] After separating generated precipitation from a benzenoid solvent in the first process, A refining method of fullerene of claim 2 presenting the second process with obtained precipitation after repeating warming at 50-100 ** in a benzenoid solvent again, making this precipitation remelt, returning to a room temperature and settling it after that.

[Claim 4] A refining method of fullerene of claim 2 or claim 3 with which it is characterized by comprising adding a chlorine-based solvent in this complex, settling C₆₀, and collecting after the second process separates a complex which carried out precipitation.

[Claim 5] A refining method of fullerene of claim 2, wherein a benzenoid solvent is toluene or benzene, or claim 3.

[Claim 6] A refining method of fullerene of claim 4, wherein a benzenoid solvent is toluene or benzene and a chlorine-based solvent is chloroform or a methylene chloride.

[Claim 7] A refining method of fullerene of claim 2 or claim 3 using a calyx [8] arene whose R is an alkyl group of the carbon number 2, 3, or 4.

[Claim 8] A refining method of fullerene of claim 4 characterized by a chlorine-based solvent being chloroform or a methylene chloride using a calyx [8] arene whose R is an alkyl group of the carbon number 2, 3, or 4.

[Claim 9] A refining method of fullerene of claim 2 characterized by a benzenoid solvent being benzene or toluene using p-isopropyl calyx [8] arene whose R is an isopropyl group, or claim 3.

[Claim 10]A refining method of fullerene of claim 4 characterized by a benzenoid solvent's being benzene or toluene, and a chlorine-based solvent being chloroform using p-isopropyl calyx [8] arene whose R is an isopropyl group.

[Claim 11]A refining method of fullerene of claim 2 characterized by a benzenoid solvent being toluene using a p-t-butyl calyx [8] arene whose R is t-butyl group, or claim 3.

[Claim 12]A refining method of fullerene of claim 4 characterized by a benzenoid solvent's being toluene and a chlorine-based solvent being chloroform using a p-t-butyl calyx [8] arene whose R is t-butyl group.

[Claim 13]A refining method of fullerene of claim 2 characterized by a benzenoid solvent being benzene using p-ethyl calyx [8] arene whose R is an ethyl group, or claim 3.

[Claim 14]A refining method of fullerene of claim 4 characterized by a benzenoid solvent's being benzene and a chlorine-based solvent being chloroform using p-ethyl calyx [8] arene whose R is an ethyl group.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the refining method of the fullerene for obtaining specific fullerene, such as C₆₀, from a fullerene mixture selectively.

[0002]

[Description of the Prior Art] Fullerene is spherical-shell-shape carbon-content children including C₆₀, and since it was discovered by Kroto and Smalley in 1985, it not only gave big impact to institutional science, but it has been capturing the spotlight of various kinds of industrial worlds recently.

[0003]Especially about C₆₀ which is a globular molecule of the shape of a football which comprises only 60 carbon atoms. Since the extensive synthetic method was discovered by Kretschmer and Huffman in 1990, the chemicals have developed in various fields, such as a molecular assembly and also a derivative, only as a single molecule. There is also a report of a C₆₀ derivative showing an activity inhibition operation of an acquired immunodeficiency syndrome in 1993 including having become whether it is ** that the C₆₀ film which doped potassium by HEBATO and others in 1991 shows superconductivity by Tc=18K, and having attracted attention, and the expectation for application is also growing increasingly.

[0004]Now, although the raw material of fullerene is soot obtained by the carbonaceous laser evaporating methods and arc discharge process, such as graphite, in this soot, big fullerene other than C₆₀ of the main ingredients, such as C₇₀, is contained. So, in order to produce the fullerene made into the purpose of a high grade in large quantities, development of efficient separation technology is needed.

[0005]Although the method by the column chromatography using various stationary phases as a prior art for carrying out separation refinement of the fullerene is known, it cannot necessarily be satisfied. For example, when neutral alumina is used, in order to use soluble low hexane as a developing solvent, there was a problem which needs a lot of solvents. When activated carbon was used, there was a problem with unrecoverable C₆₀ adsorbed. That is [it cannot scale up the

method in particular of using column chromatography in essence], there is a fault of not being suitable for refining on an industrial scale. It is said that the recovery rate in these methods is about at most 60%. Thus, since the simple and efficient method of refining fullerene was not yet established, fullerene is dramatically expensive now and had become this [one] of the obstacle of research of fullerene, or application development.

[0006]

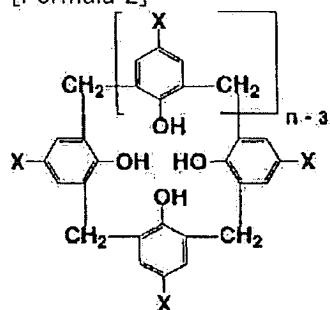
[Means for Solving the Problem] This invention persons found out a new method of refining fullerene efficiently and on a large scale by using carixarene, as a result of repeating research, in order to solve a problem which was mentioned above.

[0007]Carixarene used in this invention is a following formula. As shown by [the-izing 2], two or more phenol units are the annular oligomer combined by a methylene group (n is usually 3-8, and X is various kinds of functional groups or atom groups). This carixarene has the character to wrap in

an atom and a molecule in a hole formed of that ring (inclusion is carried out), and can change a size and a form of a hole by changing the number of phenol units etc. in this case. For this reason, while carixarene occupies a position scientifically important as a host molecule in a host / guest chemicals, application based on that unique function is also considered especially these days.

[0008]

[Formula 2]



[0009]Based on the inclusion function of carixarene, the carixarene of the ring size which suits the molecular size of fullerene is used for this invention. Fullerene is separated and collected from this complex after making a complex (a complex, complex) form between carixarene and fullerene. For example, in a phenol unit, eight calyx [8] arenes suit to C₆₀.

[0010]In a solution which melted a mixture of fullerene which may contain C₆₀ and C₇₀ and other fullerene in a suitable solvent, if technical thought used as foundations of this invention is followed in this way, Add carixarene, a complex of fullerene and carixarene is made to form, and a refining method of fullerene which comprises making this complex decompose and collecting specific fullerene after that is provided.

[0011]In order to enforce a method of such this invention, generally it dissolves in an organic solvent (nonaqueous solvent), and a fullerene mixture is used, but it is also possible to use solution. For example, the above A complex of fullerene and carixarene is made to form in solution by carrying out inclusion of the fullerene by water-soluble carixarene produced by replacing an OH radical of carixarene or R as shown in [the-izing 2] by a suitable functional group. In order to make a complex decompose after an appropriate time, solution can be filtered, filtrate containing this complex can be moved to an organic solvent phase, and a method of separating and collecting fullerene can be performed.

[0012]However, a specific calyx [8] arene forms a complex selectively with C₆₀ in a benzenoid solvent, and the most desirable mode of this invention produces a precipitate, and is based on discovery of a fact that other fullerene compounds do not cause such precipitation. That is, this invention is a following formula to a solution which obtained a fullerene mixture containing C₆₀ by making it dissolve in a benzenoid solvent. A calyx [8] arene (the inside of a formula and R are the alkyl groups of the carbon numbers 1-5) expressed with [the-izing 1] is added. A refining method of fullerene which comprises the first process that settles C₆₀ as a complex with this calyx [8] arene, and the second process of making a complex which carried out precipitation in this first process decomposing, and separating and collecting C₆₀ is provided.

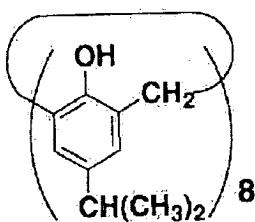
[0013]

[Formula 1]

[0014]Formula As R in [the-izing 1], an isopropyl group and t-butyl group have a desirable especially preferred alkyl group of the carbon number 2, 3, or 4 among the alkyl groups of the carbon numbers 1-5, namely, carixarene especially desirable although set [it is alike and] and used for this invention -- the following formula [-izing 3] or p-isopropyl calyx [8] arene shown by [the-izing 4] -- and [-izing 5] or it is the p-t-butylcarixarene shown by [the-izing 6].

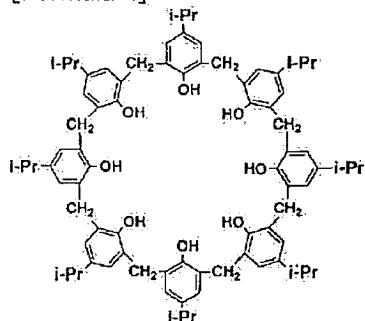
[0015]

[Formula 3]



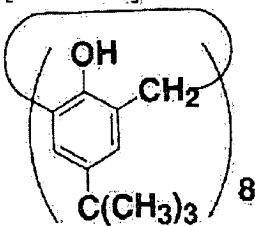
[0016]

[Formula 4]



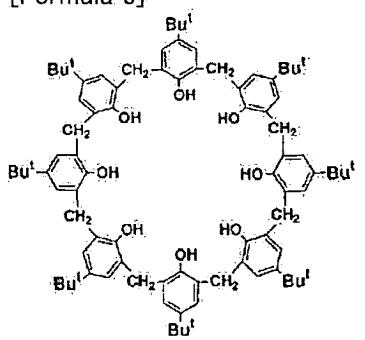
[0017]

[Formula 5]



[0018]

[Formula 6]



[0019]It is used by this invention and is an upper type, p-alkyl calyx[8]arene as shown by [theizing 1] is a method given in literature. It is compounded with the yield of 40 to 90% by flowing back among bottom xylene of potassium hydrate existence, and carrying out dehydration condensation of corresponding p-alkylphenol and formaldehyde according to [Gutsche et al., J.Am.Chem.Soc., 103,3782] (1981). [for example,] For example, p-isopropyl calyx[8]arene is obtained from p-isopropyl phenols with the yield of 80 to 85% by the method.

[0020]As a benzenoid solvent used for precipitation-ization at the first process in the fullerene purification method according to this invention that was mentioned above, benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, etc. can be mentioned and especially benzene and toluene are used. In the case of a p-t-butyl calyx[8]arene, it is preferred to use toluene, and if benzene is used, in order

to also settle C₇₀ in addition to C₆₀, the efficiency from a viewpoint of refining C₆₀ worsens. [0021]On the other hand, even if any of toluene and benzene are used for p-isopropyl calyx [8] arene, in a point of settling C₆₀ selectively, it is advantageous, and precipitation also becomes quick in using especially benzene. If p-isopropyl calyx [8] arene is used, although a complex which carried out precipitation formation will be decomposed, when chloroform is added, Since the difference of solubility of a complex to chloroform and C₆₀ is large, C₆₀ precipitates efficiently, therefore there is also an advantage that the amount of solvent (chloroform) used becomes few, and a recovery rate of C₆₀ becomes high.

[0022]the amount of calyx [8] arene used in this first process usually receives content C₆₀, although there is no restriction in particular -- 0.1 - 100 time molar quantity -- it is the range of 1 - double molar quantity preferably.

[0023]Although restriction in particular does not have the amount of benzenoid solvent used, either, the range of 0.5-5 (liter) is preferred to 2.8-28 (liter), and 1 g of calyx [8] arenes to C₆₀ 1 g of content. If less than this range, C₆₀ or a calyx [8] arene will deposit, and settlings of a uniform presentation will not be obtained. If this range is exceeded, precipitation formation will take time. A precipitate formation reaction in this first process can be performed at a room temperature.

[0024]If this invention is followed, this complex (considered 1:1 complexes) obtained by a complex (called complex or complex) formation reaction occurring between C₆₀ and a calyx [8] arene which dissolved in a benzenoid solvent will form precipitation in a benzenoid solvent. This mechanism is guessed as follows. That is, although the hydroxyl group (OH radical) carried out the intramolecular hydrogen bond to ring shape and has melted into a benzenoid solvent, if carixarene carries out inclusion of the C₆₀, cutting of an intramolecular hydrogen bond will take place and a hydroxyl group will expose it into a solvent. As a result, it is understood as what solubility change of a complex of C₆₀ and carixarene or an interaction between hydroxyl groups is induced, and precipitate generates.

[0025]If a desirable mode of this invention is followed, once dissolving precipitation, in the first process (complex precipitation formation process) that was mentioned above, C₆₀ of a high grade can be extremely obtained by adding operation of making precipitation form again.

[0026]That is, precipitation generated by addition of a calyx [8] arene is once separated from a benzenoid solvent. What is necessary is just to use filtration, centrifugal separation, etc. for separation. In this way, if precipitation separated from a solution is again put into a benzenoid solvent and it warms at 50-100 **, precipitation (complex) will be returned and remelted to C₆₀ and a calyx [8] arene. If this solution is returned to a room temperature, settlings will be formed again.

[0027]accepting necessity -- warming in such a precipitation separation → benzenoid solvent -- the second process is presented with obtained precipitation after repeating operation of cooling to → room temperature. Although purity of C₆₀ obtained by one operation changes with presentations of a raw material, C₆₀ of a high grade near 100% final almost can be obtained by repeating this operation.

[0028]What is necessary is just to collect using conventional methods, such as column chromatography, in asking for the very thing, such as such C₇₀, although high-class fullerene, such as C₇₀, is contained in filtrate obtained in the first process. According to combination of carixarene and a solvent, there is also a system which can settle C₆₀ and C₇₀ simultaneously like [in case R uses in benzene p-ethyl calyx [8] arene which is an ethyl group]. If such a system is used, high-class fullerene after separating C₆₀ and C₇₀ is also recoverable.

[0029]In a fullerene refining method of this invention, the second process is presented with a complex which carried out precipitation by the first above process, and C₆₀ are separated and collected from a complex.

[0030] If a mode desirable as such second process is followed, after separating precipitate (C_{60} / calyx [8] arene complex) obtained by the first process (for example, filtration, centrifugal separation, etc.), a chlorine-based solvent is added to this precipitation, and it is made to distribute in this solvent. It writes -- if it carries out, C_{60} / calyx [8] arene complex will decompose, only C_{60} will precipitate from this complex, and carboxarene will dissolve in a chlorine-based solvent. C_{60} of a high grade can be obtained by collecting these C_{60} .

[0031] As a chlorine-based solvent used in this second process, although chloroform, a methylene chloride, a carbon tetrachloride, tetrachloroethane, etc. can be mentioned, Solubility to C_{60} and solubility to a calyx [8] arene are large, namely, since it says that C_{60} is settled efficiently, chloroform and a methylene chloride are preferred. Chloroform is especially preferred at a point of advancing decomposition smoothly under a room temperature. To use a methylene chloride, to warm a little is required.

[0032] Although restriction in particular does not have it, the amount of chlorine-based solvent used in the second process has the preferred range of 100-300 ml to 1 g of calyx [8] arenes contained during precipitation; when it is chloroform. Below in this range, if a calyx [8] arene may mix into recovery C_{60} and this range is exceeded, a recovery rate of C_{60} will fall.

[0033] Although a calyx [8] arene of a high grade and a little C_{60} are contained in filtrate obtained by this second process, it is reusable by distilling off a solvent.

[0034] A method except adding a chlorine-based solvent, precipitating and collecting fullerene as a method of making a complex which carried out precipitation by the first process decomposing, and collecting C_{60} is also possible. After warming in toluene and returning to C_{60} and a calyx [8] arene as such a method, for example, While heating a calyx [8] arene by method of extracting with an alkaline aqueous solution, or a solid state and an evaporated part's understanding it before precipitation is reproduced, how to carry out fractional sublimation etc. can be considered.

[0035]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by this example although this invention is further explained in accordance with an example. In this example, C_{60} uses that in which C_{70} is contained 13% of the weight 72% of the weight as a fullerene mixture, and purity is expressed with $100 \times C_{60} / (C_{60} + C_{70})$ (% of the weight), and it asks for it from the analytical value of high performance chromatography.

[0036] 200 mg of fullerene mixture containing 144 mg (0.2mmol) example 1 C_{60} are dissolved in 60 ml of toluene. When 200 ml of toluene solution of 389 mg (0.3mmol) of p-t-butyl calyx [8] arenes was added to the solution and churning was continued under the room temperature, precipitation began to form about 3 hours afterward. When churning was stopped and filtered 15 hours afterward, 400 mg (96.0% of purity) of settling were obtained. After having added 200 ml of toluene to this mixture, heating at 100 ** and considering it as a solution, it returned to the room temperature and agitated for 15 hours. 353 mg of settling of purity were obtained by filtration 99.0%. When 200 ml of toluene was furthermore added and same operation was performed, 313 mg of settling of 99.8% of purity were obtained. It was checked from the ultimate analysis value (C:87.96%, H:5.79%) that they are 1:1 complexes of C_{60} and a p-t-butyl calyx [8] arene.

[0037] Next, 30 ml of chloroform was added to this precipitation, and it agitated at the room temperature for 1 hour. 102 mg of black solids were obtained by filtration. It was checked from 13 C-NMR that it is C_{60} . The purity of C_{60} was 99.8% from HPLC. The recovery rate of C_{60} was 71%.

[0038] The whole quantity of the solvent used for obtaining C_{60} of such a high grade is about 860 ml of toluene, and about 30 ml of chloroform. This is dramatically lower than the case where it is used, conventional method, for example, neutral alumina, and it is guessed that it is an outline and 1/5 or less.

[0039] 200 mg of fullerene mixture containing 144 mg (0.2mmol) example 2 C_{60} are dissolved in 60

ml of toluene. When 200 ml of toluene solution of 389 mg (0.3mmol) of p-t-butyl calyx [8] arenes was added to the solution and churning was continued at the room temperature, precipitation began to form about 3 hours afterward. When churning was stopped and filtered 15 hours afterward, 400 mg (96.0% of purity) of settling were obtained.

[0040] Next, 30 ml of methylene chloride's were added to this precipitation, and it agitated under 2-hour flowing back (40 **). 125 mg of black solids were obtained by filtration. The purity of C₆₀ was 96.0% from HPLC. The recovery rate of C₆₀ is 83%, and, on the other hand, the amount of the solvent used is only 290 ml.

[0041] 200 mg of fullerene mixtures containing 144 mg (0.2mmol) example 3C₆₀ are dissolved in 100 ml of benzene. When 100 ml of benzene solution of 389 mg (0.3mmol) of p-t-butyl calyx [8] arenes was added to the solution and agitated at the room temperature, precipitation began to form about 1 hour afterward. When churning was stopped and filtered 5 hours afterward, 427 mg (90.0% of purity) of settling were obtained.

[0042] Next, 30 ml of chloroform was added to this precipitation, and it agitated at the room temperature for 1 hour. 130 mg of black solids were obtained by filtration. The purity of C₆₀ was 91.0% from HPLC.

[0043] 200 mg of fullerene mixtures containing 144 mg (0.2mmol) example 4C₆₀ are dissolved in 60 ml of toluene. When 150 ml of toluene solution of 356 mg (0.3mmol) of p-isopropyl calyx [8] arenes was added to the solution and agitated at the room temperature, precipitation began to form about 6 hours afterward. When churning was stopped and filtered 30 hours afterward, 380 mg (96.0% of purity) of settling were obtained.

[0044] Next, 30 ml of chloroform was added to this precipitation, and it agitated at the room temperature for 1 hour. 135 mg of black solids were obtained by filtration. The purity of C₆₀ was 96.0% from HPLC. The recovery rate of C₆₀ was 90%.

[0045] 200 mg of fullerene mixtures containing 144 mg (0.2mmol) example 5C₆₀ are dissolved in 100 ml of benzene. When 100 ml of benzene solution of 356 mg (0.3mmol) of p-isopropyl calyx [8] arenes was added to the solution and churning was continued at the room temperature, precipitation began to form about 1 hour afterward. When churning was stopped and filtered 5 hours afterward, 380 mg (96.0% of purity) of settling were obtained. After having added 100 ml of benzene to this mixture, heating at 80 ** and considering it as a solution, it returned to the room temperature and agitated for 5 hours. 335 mg of settling of purity were obtained by filtration 99.0%. When 100 ml of benzene was furthermore added and same operation was performed, 298 mg of settling of 99.8% of purity were obtained.

[0046] Next, 10 ml of chloroform was added to this precipitation, and it agitated at the room temperature for 1 hour. 109 mg of black solids were obtained by filtration. The purity of C₆₀ was 99.8% from HPLC. The recovery rate of C₆₀ was 75%.

[0047] 200 mg of fullerene mixtures containing 144 mg (0.2mmol) example 6C₆₀ are dissolved in 60 ml of benzene. When 200 ml of benzene solution of 322 mg (0.3mmol) of p-ethyl calyx [8] arenes was added to the solution and churning was continued at the room temperature, precipitation began to form about 1 hour afterward. When churning was stopped and filtered 5 hours afterward, 414 mg (92.0% of purity) of settling were obtained.

[0048] Next, 50 ml of chloroform was added to this precipitation, and it agitated at the room temperature for 1 hour. 125 mg of black solids were obtained by filtration. The purity of C₆₀ was 92.0% from HPLC. The recovery rate of C₆₀ was 80%.

[0049]

[Effect of the Invention] As explained above, the method of this invention can carry out separation refinement of specific fullerene like C₆₀ with a high grade and high recovery from the mixture containing the fullerene of C₆₀ obtained by the carbonaceous laser evaporating method or arc discharge process, such as graphite, C₇₀, and others. The solvent used when refining can also be

managed with a small quantity. The method of this invention does not need a complicated device, but enables refining on an industrial scale also from the point which can be scaled up as it is.

[Translation done.]